

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02254136 A

(43) Date of publication of application: 12.10.90

(51) Int. Cl

C22C 38/00
C22C 38/50

(21) Application number: 01071960

(22) Date of filing: 27.03.89

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP TOYOTA MOTOR CORP NIPPON KINZOKU CO LTD

(72) Inventor: OMURA KEIICHI
TENTO MASAYUKI
KOBAYASHI MASAAKI
SATSUMOKI TOMIO
SHIBATA SHINJI
SUGINO TOMOYUKI
TAKADA TOSHIHIRO
NISHIZAWA YOSHIO
KASAHARA AKIHIKO

(54) HEAT-RESISTANT AND OXIDATION-RESISTANT FE-CR-AL SERIES ALLOY HAVING EXCELLENT MANUFACTURABILITY

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the heat-resistant and oxidation-resistant Fe Cr-Al series alloy having excellent manufacturability by preparing an alloy contg. specified ratios of Fe, P, Cr, Ti, Al and rare earth metal and having specified contents of C, N, S, Si, Mn and Ni in impurities.

(REM+0.021) to 0.04% P, 18 to 28% Cr, 0.02 to (0.03+4C+24N/7) Ti, 4.5 to 6.5% Al, >0.06 to 0.15% REM (REM denotes lanthanoid series among rare earth elements), in which, as impurities, $\leq 0.015\%$ C, $\leq 0.015\%$ N as well as $\leq 0.02\%$ C+N, $\leq 0.003\%$ S, $\leq 0.5\%$ Si, $\leq 1.0\%$ Mn and $\leq 0.3\%$ N are regulated and the balance substantial Fe is prep'd. In this way, the Fe-Cr-Al series alloy having excellent heat resistance, oxidation resistance and manufacturability can be obtd., which is suitable as foil for exhaust gas purifying apparatus.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

CONSTITUTION: An alloy contg., by weight, 31/233

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-254136

⑬ Int. Cl.⁵

C 22 C 38/00
38/50

識別記号

302 Z

庁内整理番号

7047-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)10月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 製造性に優れた耐熱、耐酸化性 Fe-Cr-Al 系合金

⑯ 特願 平1-71960

⑰ 出願 平1(1989)3月27日

⑱ 発明者 大村 圭一 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑲ 発明者 天藤 雅之 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑳ 発明者 小林 雅明 福岡県北九州市八幡東区技光1-1-1 新日本製鐵株式
会社八幡製鐵所内

㉑ 出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

㉓ 出願人 日本金属株式会社 東京都北区神谷3丁目6番18号

㉔ 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に統く

明細書

1. 発明の名称

製造性に優れた耐熱、耐酸化性 Fe-Cr-Al 系合金

2. 特許請求の範囲

1. 重量%で

$$P : \frac{31}{233} (REM + 0.021) \text{ 以上 } 0.04\% \text{ 以下},$$

Cr : 1.8 以上 2.8 以下,

$$Ti : 0.02 \text{ 以上 } (0.03 + 4C + \frac{24}{7}N) \text{ 以下},$$

Al : 4.5 以上 6.5 以下,

REM : 0.06 を超え 0.15 以下 (ただし、REM は
希土類元素のうちのランタノイド)

を含有し、不純物として

C : 0.015 以下、

N : 0.015 以下 でかつ、

C + N : 0.02 以下、

S : 0.003 以下、

Si : 0.5 以下、

Mn : 1.0 以下、

Ni : 0.3 以下 に制限し、

残部実質的に Fe よりなることを特徴とする製
造性に優れた耐熱、耐酸化性 Fe-Cr-Al 系
合金。

2. さらに重量%で

$$Nb : 0.05 \text{ 以上 } (0.1 + \frac{93}{12} \cdot C + \frac{93}{14} \cdot N) \text{ 以下}$$

を含有することを特徴とする請求項1記載の合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性、耐酸化性、製造性に優れた Fe-Cr-Al 系合金に関し、高温の排ガス雰囲気下で特に異常酸化発生に対する抵抗力が要求される自動車排ガス浄化用触媒支持体に好適の他、石油、ガス等炭化水素系の燃料を用いる高温装置用材料、例えば石油ストーブや温風ヒーター等の各種暖房器具部品やバーナー、電熱線等の発熱体にも有用である。

なお、ここでいう異常酸化とは Al₂O₃ 主体の

酸化皮膜の保護性が失なわれ、Feを主体とした酸化物が急速に発達し、その後短時間のうちに合金箱の中心部まで酸化物となってしまう現象のことである。また、以後この異常酸化発生までの期間を便宜上異常酸化寿命と呼ぶ。

〔従来の技術〕

従来、自動車を中心とした排ガス浄化装置にはセラミック製ハニカムが使用されて来たが、近年エンジン性能向上等の利点があることから例えば特開昭50-92286号公報、特開昭51-48473号公報、特開昭56-96726号公報及び特開昭57-71898号公報等に開示されている如く、このハニカム体をFe-Cr-Al系耐熱合金箱で構成する技術が提案されている。

この際、該合金箱に要求される特性として耐酸化性及び酸化皮膜の密着性が着目され、それゆえ、その素材としては旧来より耐酸化性及び皮膜の密着性に優れているため電熱線や暖房器具の高温部品として広く一般に利用されたFe-Cr-Al

系合金をベースに、この耐酸化性あるいは該膜の直接担持体である $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ との密着性を改善した箱が用いられている。これらの各技術はいずれも素材の耐酸化性を改善する手段としてYの利用が提案されているが、Yはきわめて高価な元素であるため利用範囲が限られ、広く実用に供せられるに至っていない。一方、特開昭58-177437号公報には主として皮膜の剥離を防止するためにFe-Cr-Al系合金に0.002~0.05重量%のLa, Ce, Nd, Prを含む総量0.06重量%までのREMを添加した合金が開示されているが、REMが0.06重量%を超えると通常の鋼熱間加工温度で合金を加工することが出来ないとしている。また、Tiの添加は耐酸化性を低下させるためTiは添加できないとしている。

特開昭63-45351号公報には、同じくFe-Cr-Al系をベースとする合金において、Yの添加は高価なものになるとして、Ce以外の、Laを主成分としたREMを0.05重量%超0.20重量%以下の範囲で添加することが提案されている。これ

(3)

はREMの添加による熱間加工性の低下原因が主にCeであり、さらにCeには耐酸化性を低下させる作用もあるとして、Ceを含まずにLaを主体のREM添加とすれば熱間加工が可能となり耐酸化性も向上するという新知見に基づくとしている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、REM(希土類元素)は一般に相互の分離が難しく、従って実質的に純粋な金属Laは、Yに比べれば安価であるもののREMの混合物であるいわゆるミッショメタルに対しては非常に高価であることに変わりはない。また、同様に、Ceのみを分離除去することも価格の上昇を伴なうこととなる。さらに、鉄と鋼 Vol.72 (1986), S1482には厚さ5.0mm程度のFe-Cr-Al系合金箱の酸化挙動について、ある時間以降急進な反応が起って箱中心部まで酸化物となるいわゆる異常酸化の発生は、箱中のAl全量が Al_2O_3 として消耗される時期に対応し、0.015重量%程

(4)

度の(La+Ce)の添加は Al_2O_3 の内部保護性を向上する旨が報告されている。

しかしながら、上記報告は大気中での箱の酸化挙動についてのものであり、本発明が対象とする燃焼排気ガス中での箱の酸化挙動は全く異なるものであることが本発明者らの検討により明らかとなった。

即ち、排気ガス中では必ずしも異常酸化の発生が全Alの消耗とは対応せず、全Alが消耗されるより以前に既に異常酸化が発生するのである。さらに、排気ガス中では0.03重量%程度のREMの添加により大気中と同様酸化皮膜の耐剥離性は改善するが、とくに長時間側で観察される箱の表面酸化皮膜の微細なひび割れ及び点在するFe, Crを主体とした粒状酸化物の発生を抑えられない。

また、大気中では長時間側で Al_2O_3 被膜の下層にいくらか保護性のあるCrを主体とした酸化皮膜が形成する場合もあり、この際一時的に異常酸化の発生が抑えられる時期が認められることがあるが、排気ガス中ではこうした時期はごく短時

(5)

(6)

間であり、しかもこの状態の箔はすでに彈力的な性質が劣化している上に、箔自体の寸法変化が大きくなってしまい、排ガス浄化装置用として使用する際には事実上既にハニカム体を構成する箔として寿命に達している。なお、この長時間で認められる箔の寸法変化は、50 μm程度と板厚の薄い箔であるがゆえに生ずる現象であり、表面酸化皮膜の成長に伴って皮膜と金属間に生ずる応力に起因するものである。

従って、本発明は特に触媒支持体として用いた場合、燃焼排ガス中の異常酸化に対する抵抗力が優れると同時に製造性の優れたFe-Cr-Al系合金箔を製造することを主な目的としたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成するために、Fe-Cr-Al系合金について種々検討した結果、特に燃焼排ガス浄化装置用合金箔として、価格上昇を抑えつつとくに熱間での加工性に優れ、

(7)

Ma : 1.0 以下、
Ni : 0.3 以下 に制限し、
残部実質的に Fe よりなることを特徴とする製造性に優れた耐熱、耐酸化性 Fe-Cr-Al系合金であって、必要に応じて、

$$0.05 \text{ 以上 } (0.1 + \frac{93}{12} \cdot C + \frac{93}{14} \cdot N) \text{ 以下}$$

のNbを添加することによりさらに熱延コイルの韌性及び耐酸化性を向上させることができる。

ここで、本発明にいうREMとは、希土類元素のうちのランタノイドの混合物のことであり、含まれる元素の比率はおおむね Ce = 6~4, La = 3~2, Pr = 1~2, Nd = 1~2程度で、鋼への添加原料であるいわゆるミッショメタルの成分変動あるいは製鋼歩留り等によりこの比率は若干変動するがCeが最も多量に含まれる。また、他の希土類元素の合計はごくわずかであり、事実上分析結果として検出できるのは上記4元素である。

このような構成をもつ本発明のFe-Cr-

また熱延板の韌性にも優れ、かつ前記用途上から要求される箔としての耐酸化性即ち排ガス中の異常酸化発生に対する抵抗力にも優れたFe-Cr-Al系合金を得ることに成功したのである。

即ち本発明は

重量%で

$$P : \frac{31}{233} (RPM + 0.021) \text{ 以上 } 0.04\% \text{ 以下},$$

$$Cr : 18 \text{ 以上 } 28 \text{ 以下},$$

$$Ti : 0.02 \text{ 以上 } (0.03 + 4C + \frac{24}{7}N) \text{ 以下},$$

$$Al : 4.5 \text{ 以上 } 6.5 \text{ 以下},$$

REM : 0.06を超える0.15以下 (ただし、REMは
希土類元素のうちのランタノイド)

を含有し、不純物として

$$C : 0.015 \text{ 以下},$$

$$N : 0.015 \text{ 以下} \text{ でかつ},$$

$$C + N : 0.02 \text{ 以下},$$

$$S : 0.003 \text{ 以下},$$

$$Si : 0.5 \text{ 以下},$$

(8)

Al系合金は0.06%を超えるREMを含有せしめることにより、Fe, Crを主体とした粒状酸化物の発生を抑えることができ、加えて微量のTiと複合させるとさらに大きな効果が得られる。この際、Ce単独又はLa単独添加とするよりも、これらREMの混合物であるいわゆるミッショメタルで添加した場合の方がより長時間まで効果が持続する。

また、0.06%を超えるREMを含有せしめることにより、REM量が少ない場合に比べて、主として酸化物の可塑性が向上するため前記した箔の変形量を小さくすることができる。

さらに、このREM量に関係してPの量を調整することにより熱間における加工を容易ならしめ、もってREMの混合物添加を可能とすることで成分元素費上昇を抑え、さらにC及びNを極めて低下させた上でこの両者の量とある特定関係をもったTi量とすることで熱延コイルの韌性を向上させ、もって製造工程をより簡略ならしめることによって工程増によるコスト上昇を抑えることが可

(9)

(10)

能となるものである。

さらに、Nbをも添加した場合はとくに熱延コイルの韌性がさらに向上するものである。

(作用)

次に、本発明における成分の限定理由ならびにその作用について説明する。なお、ここにいう含有量はすべて重量%である。

(1) C, N:

ともに熱延コイルの韌性を著しく低下する元素である。本発明にあっては後述するTiとの関係によってこの作用を極力抑えることができるが、それぞれ0.015%を超えて存在する場合もしくはC+Nで0.02%を超える場合にはTi添加によつても室温付近での熱延コイルの韌性が満足な値にまで回復せず、例えば熱延コイルをほどく時により高い温度までの再加熱を要す等のコストアップ要因となる工程増が必要となる。従ってC及びNはそれぞれ0.015%以下かつC+Nの総量を0.02%以下とする必要がある。

(11)

Tiを含有せしめた場合には、Ti量が0.02%に満たない場合とはまた異なる理由により熱延板の韌性が損なわれる所以である。従って本発明にあっては熱延板の韌性改善のために添加するTiは

0.02%以上 ($0.03 + 4C + \frac{24}{7} \cdot N$) %以下という比較的微量なものとなる。

さらに本発明にあっては、Tiはこのように比較的微量な添加であっても、耐酸化性ことに排ガス中での耐異常酸化性の向上効果を有する。

この場合、($4C + \frac{24}{7} \cdot N$)%以上の添加で

効果がより大きくなるが、過剰に添加してもTiによる耐酸化性の向上効果が急速に飽和するため、熱延コイルの韌性を考慮した範囲がTiの添加範囲となる。従って本発明のTiは0.02%以上

($0.03 + 4C + \frac{24}{7} \cdot N$)%以下となる。

Si:

Siは耐酸化性向上には有用であるものの、著

(2) Ti:

Tiは本発明にあっては上述したC及びNの熱延コイル韌性に与える悪影響を防止し、併せてとくに排ガス中での耐酸化性をも向上する有用な元素である。熱延板韌性を改善するためには少なくとも0.02%以上の添加が必要である。一方、本発明者らの検討によればTi添加とともに韌性は一旦は著しく向上するが、逆にC及びN量に対しTiが過剰に含まれるとかえって韌性が極度に低下するようになってしまう。さらに詳しく検討したところ、これはTiが過剰に含まれる場合には10μmを超えるような多數の粗大な角型のTiNを(一部Ti(C,N))を主とした折出物あるいは介在物が鋸造時あるいは、それに続く1350°Cを超えるような高温時にすでに形成されており、これが熱延後も脆性的な破壊に対する材料の感受性を著しく高めているためであることが明らかとなった。従って、Ti量にはこの意味から上限値が存在し、本発明者らの検討によれば、その値は($0.03 + 4C +$

$\frac{24}{7} \cdot N$)%である。すなわち、この量を超えて

(12)

しく熱延コイルの韌性を低下させるため、もどもと耐酸化性を有するが韌性の低いFe-Cr-Al系合金を対象とした本発明にあっては0.5%以下とする。

Mn:

Mnは本発明にあっては耐酸化性をやや低下する傾向を持つため1.0%以下とする。

P:

Pは本発明にあってはREMとの関わりにおいて熱間での加工性を向上するのに重要な意味を持つ元素である。

即ち、0.06%を超える比較的多量のREMを添加した場合でもPが $\frac{31}{233} (REM + 0.021)$ 以上含まれる際には、熱間圧延に際し、全く問題なく加工(即ち圧延)ができることが本発明者らの検討により明らかとなった。この際、例えばREMの中で最も多量に含まれるCeの一部は3μm前後の比較的微細な粒状のりん化物として鋼中に存在するため従来考えられていたようなFeとの化合物を

(13)

(14)

形成することによる熱間での加工性の低下が未然に防止できるのである。

しかし、Pは多量のREMの添加に際してはこのような有用な作用をもつことになるが、一方でFe-Cr-Al系合金のとくに450~520℃程度の温度域でのぜい化を促進するため、その上限は0.04%に制限される。

$$\text{即ち P の範囲は } \frac{31}{233} (\text{REM} + 0.021) \% \text{ 以上 } 0.04\%$$

%以下となる。

S :

Sは耐酸化性を低下させるため本発明にあっては0.003%以下とする。

Cr :

Crはステンレス鋼の耐食性及び耐熱性を確保する最も基本的な添加元素である。本発明にあっては、1.8%未満では耐酸化性及び皮膜の密着性が十分確保されず、一方2.8%を超えると特に熱延コイルの韌性及び冷間での加工性(圧延性)が著しく低下しはじめるとその範囲は1.8%以上

2.8%以下となる。

Al :

Alは本発明にあっては耐酸化性を確保する基本元素である。4.5%未満ではとくに溶の場合排気ガス中では酸化皮膜の保護性が極度に悪く、排ガス浄化装置用としてその使用に耐えない。一方6.5%を超えて添加した場合には、排ガス中の溶のくり返し加熱に際して皮膜に微細な割れが発生し、REM及びTiの添加によっても本発明の範囲ではこれを十分抑えることができない。また、過剰なAlは熱延板の韌性が極端に低下し、一方で溶圧延に際しシリの発生を防止する適正なテンション範囲が狭くなってしまう。

従って、Alは本発明にあっては、4.5%以上6.5%以下とする。

Ni :

NiはAlとの結合力の強い元素でありFe-Cr-Al系合金を著しく脆化させるため、本発明にあっては0.3以下とする。

REM :

(15)

(16)

REMは本発明にあっては、とくに排ガス中の溶の異常酸化に対する抵抗力を顕著に向上させる。加熱冷却をくり返した場合には0.03%程度のREMの添加がAl₂O₃皮膜の耐剥離性を改善することは公知であったが、本発明の如き燃焼排ガス中では顕著な皮膜の剥離は認められない場合でも溶の表面皮膜にごく微細なひび割れが長時間使用中に発生し一部ではこのひびの中及びふちにFeを主体とした微細な酸化物粒子が認められ皮膜の保護性を低下することが明らかとなつた。また、このようなひび割れが発生しない場合でも排ガス中の長時間使用中に表面からの微視的観察によりAl₂O₃を主体とした酸化皮膜の中にFe及びCrを主体とした酸化物粒子が点在するようになり、その部分でやはり皮膜の保護性が低下する。これらの現象は溶中の全Alが消費される時期以前でも認められる。

しかしながら、REMを0.06%を超えて添加した場合には、こうした現象が顕著に抑えられ、排ガス中の異常酸化寿命が著しく向上する。

また、このREM添加による効果は、Ce単独添加又はLaの単独添加の場合よりも上記混合物として添加した方が大きいことが見い出された。一方、前記特開昭58-177437号公報ではREMは皮膜の剥離を防止するが、多量に添加した場合には熱間での加工が不可能になるとしている。

さらに前記特開昭63-45351号公報では、REMの中の各元素を区別して吟味した結果、REMの多量添加の場合Ceを除けば熱間での加工が可能としている。

本発明にあっては、前記の如く溶の排ガス中の酸化特性に与えるREMの効果から前記混合物でのREMの多量添加を可能ならしめる技術としてPとの関係が重要であり、これを前述したある特定の量的関係に維持すれば通常の熱間圧延プロセスで十分製造可能であることが明らかとなつた。

しかしながら、REMを0.15%を超えて添加した場合には、りん化物の量及び大きさとも増大し、5.0μm程度の溶にまで圧延することが困難になる。

(17)

(18)

また、鋳造後の鋼塊表面にわれ様の欠陥が多発し製造性が極度に低下してしまう。

しかし、REMの添加範囲は本発明にあっては0.06%を超える、0.15%以下となる。

また、REMについて溶製の最終段階、即ち鋳造の直前に添加することが望ましい。

Nb :

Nbは本発明にあっては選択的に添加することが出来る。

Nb添加の目的とするところは本発明にあっては、主として熱延コイルの韌性の向上であるが、REMとの共存により皮膜の密着性も改善される。

韌性確保の点から少なくとも0.05%以上が必要であるが、逆に多量に含まれる場合には、鋳造後の鋼塊が冷却中に割れを起こしやすくなる。韌性の向上の点からNbの添加量の上限はC及びNとの量的関係が存在し、 $(0.1 + \frac{93}{12} \cdot C + \frac{93}{14} \cdot N) \%$ を超えて添加しても韌性向上効果は、飽和してしまう。

(19)

にまで圧延した後、自然放冷し、板の表面温度が550℃になったところで500℃の加熱炉中に投入し1hrの保定期間後炉冷した。この際Y2には割れが発生したが、鋼塊が分断されるに至らなかつたため厚さ4mmの板にまで仕上げた。

またY11にも圧延中割れが若干発生し、仕上り後の板を観察したところ、比較的軽微ではあるが、耳割れ及び表面割れが認められた。他の鋼はXシリーズ、Yシリーズとも熱間圧延にて特に問題は発生していない。これらの結果を第2表の熱間加工性の欄に熱延板に割れの発生したものは×印で、問題のなかったものは○印でまとめて示す。

次にこれらの熱延板の韌性をサブサイズシャルピー試験片にて調べた。

Y3、Y7及びY8はサブサイズシャルピーテスト試験片加工中にいずれも試験片に割れが発生したり又は、試験片の一部がかけ落ちる現象が多発した。このことから、これら3鋼種は韌性が極度に悪いと判断できたためシャルピー衝撃試験は行なわなかった。

また、Nbには、REMと複合添加された場合にはことに皮膜の密着性を向上させる効果があるが、本発明にあっては補助的な効果であるに過ぎない。

しかし、Nbの選択による添加範囲は、

$$0.05\% \text{ 以上 } (0.1 + \frac{93}{12} \cdot C + \frac{93}{14} \cdot N) \%$$

以下となる。

また、この選択的に添加するNbは、溶型の際Tiより以前に添加することが望ましい。

【実施例】

次に実施例により、さらに本発明の効果を説明する。

(実施例-1)

第1表に本発明の実施例の合金化成分及び比較例の合金の化学成分を示す。

これらの鋼はいずれも真空高周波誘導炉によって25kg溶製し、インゴット鋳造した後、1180℃にて1hr保定期間後直ちに熱間圧延を開始し厚さ4mm

(20)

第2表にこれらの熱延板韌性調査結果を示す。判断指標としては、2mmVノッチ1/3サブサイズシャルピー衝撃試験片の吸収エネルギーの各温度3点における平均値が5.5kg·m/cmを超える温度とし、この温度が60℃以下であるものを○印、60℃超90℃以下のものを○印、90℃超120℃以下のものを×印、さらに120℃超のものを××印とした。なお、○印のものは工場での大量生産時にも何ら特別の処理を要さずに通常可能であり、○印は若干の加熱処理を必要とする場合もあるが基本的に十分大量生産可能なものである。一方×印は工場通常が全く不可能ではないもののその際には常に板の温度管理に注意が必要であり、生産性が極度に低下し、著しいコストアップをひきおこす。さらに××印のものは熱延コイルによる通常のステンレス鋼板の工場生産工程では事实上製造が不可能と判断されるものである。

次に、こうして得られた熱延板のうち、熱間圧延にて割れの発生したY2及びY11と熱延板の初

(21)

(22)

性が著しく低いY1, Y3, Y7, Y8及びY10を除く各素材を冷間圧延後（一部のものは温間圧延した）950°Cにて焼純した後厚さ1.5mm、幅20mm、長さ25mmのクーポン状酸化試験片に加工し、表面を#1500エメリーペーパーにて温式研磨仕上げした。これらの試験片を大気中、1200°Cにて20時間加熱後直ちに金属製シャーレ中にとり込み自然冷却し、このとき生ずる酸化皮膜の剥離脱落分を回収する試験を5回くり返した。こうして回収された脱落した酸化スケールの重量を測定し、各試料のスケールの耐剥離性を調べた。この結果を第2表の大気中耐剥離性の欄にまとめる。表中の印は5回加熱後の剥離したスケールの総重量が0.5mg以下のもの、○印は0.5mg超2.0mg以下のもの、×印は2.0mg超のものである。供試した中で、Ti無添加でREMの添加量も少ないY14で剥離量がやや多いが、他の鋼はこのテストによる剥離量が2.0mg以下と非常に小さい。

次に、冷延焼純板をさらに50mmの幅にまで圧延した後、巾30mm長さ50mmに切断してガソリ

エンジン排気ガス中、1150°Cにて7時間加熱後放冷する試験を各溶に異常酸化が発生するまで行なった。

なお、このときの供試溶は50mm土1mmあり各成分について3体を供試し、その平均値を該成分溶の異常酸化寿命とした。

またエンジン排ガスは排気量1800ccの4気筒のガソリンエンジンを回転数1500rpm負荷5kg·mの運転条件下で空燃比1.3にて発生させ、150°Cに保溫した導管より加熱炉内に導入した。

これらの結果を第2表中の排ガス中寿命の欄にまとめた。本発明例のX1～10の各鋼溶はいずれも370hr以上の長寿命を示す。

(実施例-2)

第1表中本発明例としてX1及びX3、また比較例としてY9, Y13及びY16の合計5種の、厚さ50mmの溶を巾65mmの鋼帶とし、これに周期3.5mm、振幅3.2mmの正弦波状の波付加工したものの（波板）を、この加工なしの溶（平板）帶と重ね合わせて巻き込み、見掛けの直径42mm程度、

(23)

長さ65mmのハニカム状円筒体を作製し、波板／平板接觸部に適宜市販のN1基ロウ材粉末を付着せしめたものを、 3×10^{-4} Torr程度の真空中にて加熱し、ロウ付処理した。

こうして得られたロウ付け後のハニカム構造体を炉芯管の内径45mmの機型管状加熱炉に装置し、伊芯管の一方の端から前記したと同様のエンジン排気ガスを流入量1.0L/min (150°Cにて)導入しつつ1100°Cにて300hr加熱した。

さらに、その後これらのハニカム構造体を切断解体し、溶表面の酸化状況をSEMにて観察するとともに、EPMAにて溶中のAl濃度を測定した。なお、この際、ハニカム体たて割り断面を目視観察したところ、Y13は緑変色しており、一部に異常酸化の発生が認められた。またY9にもまだら状に緑変した部位が認められ、Y16はロウ付部付近で緑変した部分が認められた。これに対し、X1及びX3では全体に灰白色を呈していた。

上述したSEM及びEPMAの結果を第3表に示す。SEMによる観察結果により、REM量が少な

(24)

いY13では溶表面のAl₂O₃皮膜にひび割れが多発しており、一部ではこの割れの中にFe系の酸化物粒子が認められた。また、Y9及びY16にも、Y13よりは軽微であるがやはり皮膜のひび割れが認められ一部にはY13と同様Fe系酸化物の発生も確認された。これに対し、X1及びX3には、皮膜表面に、素地の結晶粒界に対応した段差は認められるものの皮膜のひび割れは認められなかった。

さらに、EPMAによるAlの残量はY13では0.7%のAlが残存している。またY9には0.9%がさらにY16、X1及びX3にはそれぞれ1.1%、1.0%、1.4%が残存している。

このことから、本発明による溶を用いたハニカム構造体は、排気ガス中でも、皮膜の微細なひび割れに対する抵抗力が高く、また異常酸化発生に対する抵抗力にも優れていることが明らかである。

(実施例-3)

第4表に示す成分の鋼を100kg真空高周波炉にて溶製、鋳造後、1200°Cに加熱し熱間にて30%

(25)

(26)

の圧延後空冷し、さらに1150℃にて熱間圧延して厚さ2.5mmの熱延板を得た。

さらに、これをショットブロスト、酸洗、冷間圧延、焼純、脱脂、酸洗、箔圧延、脱脂、スリット、箔圧延、真空焼純の手順にて厚さ5.0mm、巾6.5mmの箔コイルを作製した。

この箔を前記したと同様の手法により直径4.2mm、長さ6.5mmのロウ付け処理した円筒状ハニカム構造体とし、炉芯管内径4.5mmの横型管状加熱炉に装着した。この加熱炉の一方端から、模擬排ガスとしてO₂約2Vol%残部N₂の混合ガスを室温にて1.5L/minの流量としつつ露点を53℃に調整して流入し、該ハニカム状試験体を1070℃に加熱しつつ、5.0hr毎に取り出して放冷後重量変化及び両端面中央部間の長さ変化を測定する操作を12回（合計600時間加熱に相当）くり返した。

この結果を第1図及び第2図に示す。

600hr経過後の重量増加及び寸法変化とも本発明によるX11の方が比較例Y18に比べ著しく小さ

く、排ガス浄化装置の構成格として用いた場合、その耐久性に優れていることが明らかである。

(27)

(28)

第1表

Mark	C	N	C+N	S ₁	Mn	P	S	N1	Cr	Af	Ti	Nb	REM
X 1	0.0045	0.0053	0.0098	0.28	0.16	0.018	0.0009	0.09	19.71	5.31	0.049		0.073
X 2	51	60	111	22	22	20	7	0.08	24.81	5.37	0.060		0.068
X 3	61	57	118	41	56	17	12	0.11	22.31	5.78	30	0.17	0.083
X 4	51	95	146	15	16	21	13	0.05	21.12	4.82	54		0.096
X 5	47	60	107	31	17	13	11	0.07	20.81	5.91	42		0.062
X 6	90	40	130	30	18	17	14	0.07	21.12	5.03	43		0.071
X 7	55	50	105	27	18	15	8	0.05	22.13	6.22	43	0.15	0.070
X 8	51	60	111	20	21	32	8	0.06	20.51	4.79	51		0.142
X 9	95	87	182	19	22	17	7	0.05	19.56	5.13	75		0.086
X 10	55	44	99	20	19	15	8	0.07	18.87	5.33	48		0.067
Y 1	0.0131	0.0098	0.0228	0.23	0.25	0.017	0.0010	0.08	20.31	5.24	0.094	-	0.068
Y 2	0.0065	60	135	18	22	13	11	0.11	20.31	5.22	0.060		0.131
Y 3	47	51	98	25	21	46	7	0.11	21.11	5.47	43		0.015
Y 4	70	73	143	31	55	25	26	0.21	16.12	5.10	39		66
Y 5	46	90	136	36	41	22	18	0.12	28.79	5.44	76		91
Y 6	65	70	135	30	20	14	8	0.06	20.15	4.21	31		68
Y 7	61	82	143	29	16	18	9	0.15	22.32	6.98	61		85
Y 8	67	50	137	25	26	18	12	0.06	20.88	7.21	61		65

(29)

第1表統計

Mark	C	N	C+N	S1	Mn	P	S	N1	Cr	A ₄	T ₁	Nb	REM
Y 9	0.0061	0.0059	0.0118	0.31	0.40	0.023	0.0008	0.07	22.36	5.93	0.016		0.071
Y 10	62	83	145	33	20	17	9	0.08	20.73	5.22	0.143		79
Y 11	70	67	137	35	21	38	8	0.10	20.11	5.40	7.5		178
Y 12	63	50	113	30	20	0.5	2	0.01	20.50	5.21	25		42
Y 13	58	70	128	21	45	11	15	0.10	19.96	5.82	4.7		33
Y 14	66	54	120	19	18	12	6	0.08	20.21	5.35	—		36
Y 15	80	52	132	20	25	20	7	0.08	20.30	5.24	37		Ce=0.078
Y 16	57	53	110	18	26	20	7	0.06	19.62	5.13	6.5		La=0.082
Y 17	95	42	137	34	30	19	10	0.03	19.41	5.34	13		Y=0.078

(30)

第2表

	Mark	熱間加工性	熱延板塑性	大気中耐候性	排ガス中寿命(hr)
本 発 例	X 1	○	○	○	434
	X 2	○	○	○	427
	X 3	○	○	○	483
	X 4	○	○	○	413
	X 5	○	○	○	455
	X 6	○	○	○	392
	X 7	○	○	○	504
	X 8	○	○	○	462
	X 9	○	○	○	420
	X 10	○	○	○	378
比 較 例	Y 1	○	××	-	
	Y 2	×	-	-	
	Y 3	○	不可	-	
	Y 4	○	○	○	252
	Y 5	○	×	○	441
	Y 6	○	○	○	189
	Y 7	○	不可	-	

(31)

第2表続

	Mark	熱間加工性	熱延板塑性	大気中耐候性	排ガス中寿命(hr)
比 較 例	Y 8	○	不可	-	
	Y 9	○	×	○	357
	Y 10	○	××	-	
	Y 11	×	-	-	
	Y 12	○	○	○	301
	Y 13	○	○	○	273
	Y 14	○	○	×	175
	Y 15	○	○	○	343
	Y 16	○	○	○	378
	Y 17	○	×	○	455

(32)

第3表

	Mark	表面状況	A _t 残存量 (wt%)
本 発 例	X 1	皮膜ひび割れ認められず	1.0
	X 3	同上	1.4
比 較 例	Y 9	皮膜ひび割れ有	0.9
	Y 13	皮膜ひび割れ多発	0.7
	Y 16	皮膜ひび割れ有	1.1

(33)

第4表

Mark	C	N	C+N	S ₁	Mn	P	S	N1	Cr	A4	T4	Nb	REM
X11	0.0041	0.0055	0.0096	0.21	0.17	0.019	0.0007	0.02	21.33	5.21	0.0051	-	0.085
Y18	0.0051	0.0076	0.0127	0.20	0.19	0.019	0.0008	0.03	20.94	5.49	-	0.56.	0.039

(34)

〔発明の効果〕

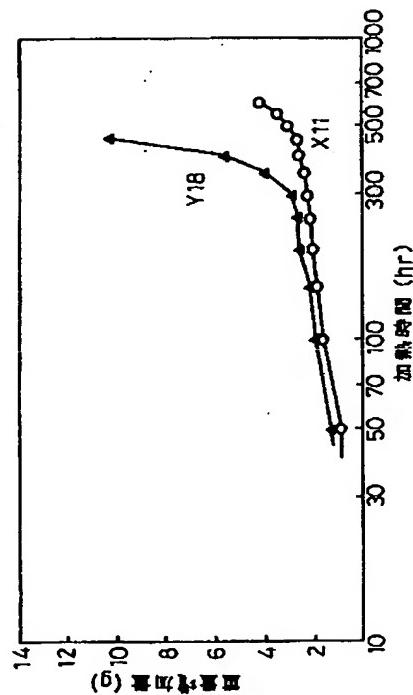
実施例からも明らかな如く、本発明による Fe - Cr - Al 系合金は、より安価な形で添加元素成分を選択可能である上に、熱間での加工性及び熱延板韧性が良好で箱等の製造性に優れているため製造コストをより低く抑えることが可能であり、かつ酸化皮膜の耐剥離性はもとより合金箱としての排ガス中での異常酸化発生に対する抵抗力に優れ、さらに合金箱のロウ付けによるハニカム構造体としても排ガス中の耐酸化性及び形状変化に対する抵抗力にも優れている。

したがって、本願発明の Fe - Cr - Al 系合金は排気ガス浄化装置用の箱として好適であり、とりわけ自動車の排気ガス浄化装置の触媒支持体として最適である。

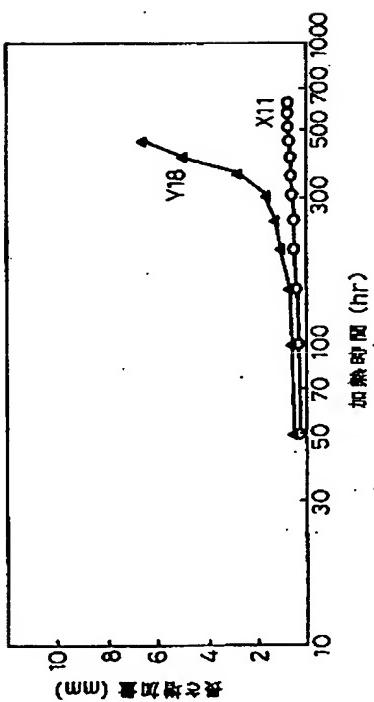
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本願発明に係る合金箱をロウ付したハニカム構造体の、模擬排ガス中での1070℃加熱による重量変化の経時変化を示すグラフ、第2図は同じく長さ変化の経時変化を示すグラフである。

(35)



第1図



第2図

第1頁の続き

⑦発明者 札軒 富美夫 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内
 ⑦発明者 柴田 新次 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑦発明者 杉野 智幸 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑦発明者 高田 登志広 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑦発明者 西沢 良雄 東京都千代田区丸の内3丁目3-1 日本金属株式会社内
 ⑦発明者 笠原 昭彦 東京都板橋区舟渡4丁目10-1 株式会社日金総研内

手 続 補 正 書 (自発)

平成2年3月7日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第071960号

2. 発明の名称

製造性に優れた耐熱、耐酸化性
Fe-Cr-Al系合金

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (665)新日本製鐵株式会社

名称 (320)トヨタ自動車株式会社

名称 日本金属株式会社

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 発明の詳細な説明

(2) 明細書第3頁第10行の「特開昭50-92286号公報、特開昭51-48473号公報、」を「特開昭50-92286号公報、特開昭50-144689号公報、」と補正する。

(a) 明細書第8頁第7行の「P : $\frac{31}{233}$ (RPM+ 0.021)以上 0.04%以下、」を「P : $\frac{31}{233}$ (RPM
+ 0.021)以上 0.04%以下、」に補正する。(b) 明細書第30頁第1表続きの表中「Y12」
の「P」の欄に「0.5」とあるのを「0.5」に補正する。

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青木 朗 (青木 朗)

(外4名) 年期士

(2)

方 式
審 査

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.